

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

13 SEP 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076368 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 2/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02495

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2003 (11.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 11 373.4 14. März 2002 (14.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram [IR/DE]; Rossinistrasse 12, 67061 Ludwigshafen (DE). MAAS, Heiko [DE/DE]; Elisabethstr. 1, 68165 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OLIGOMERIZATION OF OLEFINS COMPRISING AT LEAST THREE CARBON ATOMS

A1 (54) Bezeichnung: OLIGOMERISIERUNG VON OLEFINEN MIT WENIGSTENS DREI KOHLENSTOFFATOMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the oligomerization of α -olefins comprising at least 3 carbon atoms. According to said method, the olefin is brought into contact with a catalyst system, which can be obtained from a chromium source, a 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane, in which the alkyl group does not comprise an α -, β -, or γ -branch and from at least one activator comprising a boron compound, the molar ratio B:Cr being at least 5. The method permits the production of trimers of the α -olefins with a high yield and a high degree of selectivity.(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Oligomerisierung von α -Olefinen mit wenigstens (3) Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus einer Chromquelle, einem 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexan, worin der Alkylrest keine α -, β - oder γ -Verzweigung aufweist, und wenigstens einem einer Borverbindung umfassenden Aktivator, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens (5) beträgt. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Trimeren des α -Olefins mit hoher Ausbeute und Selektivität.

WO 03/076368 A1

Oligomerisierung von Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von α -Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen.

10 Olefinoligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Comonomere für Kunststoffe oder als Vorprodukte für Oxoalkohole, die ihrerseits Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Verfahren zur Oligomerisierung niederer Olefine, die z. B. Steamcrackern entstammen, 15 kommt somit eine zentrale Bedeutung in der Herstellung von Produkten des täglichen Bedarfs zu.

Die WO 00/58319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung eines Oligomerisierungska-
20 talysators, der aus einer Chromverbindung und einem 1,3,5-Triaza-
cyclohexan sowie einem aktivierten Zusatzstoff erhältlich ist. Gemäß der WO 00/58319 soll es sich bei den Resten an den Stickstoffatomen des Triazacyclohexans vorzugsweise um β -Alkyl-substituiertes Alkyl, beispielsweise 2-Ethylhexyl oder 2-n-Propylheptyl
25 handeln. Bevorzugte Olefine für die Oligomerisierung sind solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. In den Ausführungsbeispielen der WO 00/58319 ist die Oligomerisierung von Ethen bzw. von 1-Buten veranschaulicht. In sämtlichen Beispielen, in denen 1-Buten eingesetzt wird, wird ein Katalysator verwendet, in dem die Reste an
30 den Stickstoffatomen des Triazacyclohexans eine β -Alkylverzweigung aufweisen. Gemäß der WO 00/58319 kann man als aktivierenden Zusatzstoff eine Borverbindung und ein Aluminiumalkyl verwenden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein eingangs genanntes
35 Verfahren anzugeben, das mit hoher Ausbeute zu Olefinoligomeren und vorzugsweise mit hoher Selektivität zu definierten Oligomeren, insbesondere Trimeren, führt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur
40 Oligomerisierung von α -Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus

- a) wenigstens einer Chromquelle;
- 45 b) wenigstens einem Liganden der Formel I

5



worin R¹ bis R³ unabhängig für C₄-C₃₀-Alkyl stehen, das keine α-, β- oder γ-Verzweigung aufweist,

10

R^A für eine über ein Siliziumatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene organische Gruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und

15

p für 0 bis 6 steht, vorzugsweise 0 bis 3 und

c) wenigstens einem eine Borverbindung umfassenden Aktivator, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5 beträgt.

20 Die Reste R¹ bis R³ stehen unabhängig für C₄-C₃₀-Alkyl, das keine α-, β- oder γ-Verzweigung aufweist; sie können jedoch an einer vom Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, weiter entfernten Position eine Verzweigung aufweisen. Vorzugsweise stehen R¹ bis R³ unabhängig für lineares C₄-C₃₀-Alkyl, vorzugsweise lineares
25 C₄-C₁₈-Alkyl, wie n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

R^A steht beispielsweise für C₁-C₁₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl; C₅-C₇-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl; C₆-C₁₅-Aryl, wie 30 Phenyl, Methylphenyl oder Naphthyl; oder C₇-C₁₅-Arylalkyl, wie Benzyl. Als über ein Siliziumatom gebundene Reste R^A kommen z. B. Trialkylsilylgruppen, wie Trimethylsilyl, in Betracht. Wenn p für 35 3 steht, sind die Reste R^A vorzugsweise symmetrisch angeordnet, d. h. jedes Kohlenstoffatom im Triazacyclohexanring trägt einen Rest R^A.

Bevorzugte Liganden der Formel I sind 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-hexyl-1,3,5-triazacyclohexan und 1,3,5-Tri-40 n-butyl-1,3,5-triazacyclohexan.

Die Liganden der Formel I, in denen p für 0 steht und die Reste R¹ bis R³ gleich sind, lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, insbesondere durch Umsetzung primärer Amine mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind Liganden der Formel I, die an den Kohlenstoffatomen des Triazacyclohexanrings Reste R^A tragen, aus primären Aminen und entsprechenden Aldehyden und/oder

Ketonen erhältlich. Bezuglich geeigneter Herstellungsverfahren wird auf die WO 00/58319 und die darin zitierte Literatur verwiesen. Die beschriebenen Verfahren können analog zur Herstellung der Liganden der Formel I herangezogen werden.

5

Als Chromquelle eignen sich Chrom(II)- und/oder vorzugsweise Chrom(III)-Verbindungen. Geeignete Chrom(III)-Verbindungen sind insbesondere solche der Formel CrX_3 , worin X für ein abstrahierbares Gegenion steht, insbesondere Halogen, wie Fluor, Brom, Iod und insbesondere Chlor, Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat; C₁-C₁₈-Carboxylat, wie Acetat, Butyrat, Neopentanoat, Laurat, Stearat oder 2-Ethylhexanoat. CrCl_3 hat sich besonders bewährt.

10 15 Als Chromquelle eignen sich auch Verbindungen der Formel CrX_3L_3 , worin X die oben angegebenen Bedeutung hat und L für einen neutralen Komplexliganden steht, z. B. Etherkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Tetrahydrofuran})_3$, $\text{CrCl}_3(\text{Dioxan})_3$, Esterkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{n-Butylacetat})$, $\text{CrCl}_3(\text{Ethylacetat})$, Alkoholkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{i-Propanol})_3$,

20 25 $\text{CrCl}_3(\text{2-Ethylhexanol})_3$, Aminkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Pyridin})_3$, $\text{CrCl}_3(\text{i-Propylamin})_3$ oder Nitrilkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Acetonitril})_3$.

Aus der Chromquelle und dem Liganden der Formel I kann nach an sich bekannten Methoden (vgl. etwa W. A. Herrmann, A. Salzer:

25 "Synthetic Methods of Organometallic and Anorganic Chemistry", Vol. 1, Thieme-Verlag Stuttgart, 1996) ein Chromkomplex hergestellt werden, der isoliert und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Alternativ bringt man die Chromquelle und den Liganden der Formel I in situ im Reaktionsmedium in Kontakt. Der 30 35 Ligand der Formel I wird in der Regel in wenigstens äquimolarer Menge, bezogen auf die Chromquelle (gerechnet als Chromatome), eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Aktivator verwendet, der wenigstens eine Borverbindung umfasst. Die Borverbindung wird in einer Menge eingesetzt, dass das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5, vorzugsweise 10 bis 100, beträgt. Geeignete Borverbindungen sind beispielsweise solche der Formel BZ₃ und/oder Kat⁺ BZ₄[⊖], worin Z für einen elektronenziehenden Rest, vorzugsweise 40 einen Phenylrest, der gegebenenfalls zwei bis fünf unter Fluoratomen, Trifluormethyl und Pentafluorethyl ausgewählte Substituenten trägt, und Kat⁺ für ein Kation, vorzugsweise ein tertiäres oder quaternäres Ammoniumkation oder ein Triarylcationium, steht. Bevorzugte Reste Z sind Pentafluorphenyl und 3,5-Bisperfluormethyl-phenyl. Geeignete Kationen Kat⁺ sind z. B. Tritylium, Tri-(C₁-C₈-alkyl)ammonium, Tetra-(C₁-C₈-alkyl)ammonium,

Di(C₁-C₄-alkyl)anilinium, Di(C₁-C₄-alkyl)benzylammonium und der gleichen.

Bevorzugte Borverbindungen sind unter Trispentafluorphenylboran, 5 N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis(pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bis(pentafluorphenyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bis(pentafluorphenyl)-phenylborat und Tritylium-tetrakis(pentafluorphenylborat ausgewählt. Davon sind Tritylium-10 tetrakis(pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und insbesondere Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat besonders bevorzugt.

Neben der Borverbindung enthält der Aktivator in der Regel eine 15 Metallverbindung mit wenigstens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung, die für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung kollektiv als "Metallalkylverbindungen" bezeichnet werden. Repräsentative Metallalkylverbindungen sind Alkylaluminiumverbindungen, Alkylmagnesiumverbindungen, Alkylzinkverbindungen und/oder Alkyllithiumverbindungen. Davon sind Alkylaluminiumverbindungen bevorzugt. Sie können die Formeln AlR₃, AlR₂Hal, AlRHal₂, AlR₂OR', Al-20 RHalOR' oder Al₂R₃Hal₃ aufweisen, worin R und R' unabhängig für Methyl, Ethyl oder eine geradkettige oder verzweigte C₃-C₈-Alkylgruppe stehen und R' auch für Aryl, wie Phenyl, stehen kann und 25 Hal für ein Halogenatom, wie Fluor, Brom, Iod oder insbesondere Chlor steht. Repräsentative Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Diethylaluminumchlorid, Diethylaluminumbromid, Diethylaluminummethoxid, 30 Diethylaluminumphenoxid und Ethylaluminummethoxyfluorid.

In bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Aktivator ein Aluminiumtrialkyl, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium 35 oder Tri-iso-butylaluminium, und ein Alkylaluminiumhalogenid, wie Diethylaluminumchlorid, Ethylaluminumdichlorid oder Diethylaluminumbromid. Das molare Verhältnis von Trialkylaluminium und Alkylaluminiumhalogenid beträgt vorzugsweise 1 bis 50:1, insbesondere 3 bis 20:1.

40

Das molare Verhältnis von Chromquelle und Metallalkylverbindung, insbesondere Alkylaluminiumverbindung, beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:200, vorzugsweise 1:5 bis 1:100.

45 Das erfundungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z. B. aliphatische gesättigte Kohlen-

wasserstoffe, wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Dekalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlorethan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylen, Ethylbenzol, Mesitylen oder Tetralin.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung, von α -Olefinen mit wenigstens 3 bis vorzugsweise 10 Kohlenstoffatomen, wie 1-Propen, 10 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Decen. Als Olefin eignet sich insbesondere 1-Buten, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen Isomeren, wie sie etwa im Raffinat II vorliegen.

Wegen der Hydrolyseneigung der als Aktivatoren eingesetzten Metallalkylverbindungen wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 und insbesondere 25 bis 110 °C durchgeführt. Sie erfolgt in der Regel bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 120 bar.

Nach beendeter Umsetzung wird das Katalysatorsystem in der Regel 30 desaktiviert. Als Desaktivator eignet sich beispielsweise Wasser, das gegebenenfalls angesäuert ist oder niedere Alkohole. Die Produkte der Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial kann zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

35

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiele

40

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen 1 l-Vierhalskolben wurde unter Argon die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge [(1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃] (Beispiele 1 - 3) bzw. 45 [(1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃] (Beispiel 4, entspricht Beispiel 21 der WO 00/58319) in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Man gab die in der Tabelle angegebene Menge

Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat (DMAB) hinzu, erhitzte die Reaktionsmischung auf 70 °C, kühlte auf 40 °C ab und fügte die angegebenen Mengen Triisobutylaluminium (TIBAL) und Diethylaluminiumchlorid (DEAC) hinzu.

5

Durch die erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurde 1-Buten geleitet. Die Temperatur wurde bei 40 °C gehalten. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 Minuten 10 nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute an Dodecen wurde gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt.

15

Tabelle

Bsp.	Kat [µmol]	DMAB*	TIBAL**	DEAC**	Aktivität kgC ₁₂ /mol _{Cr} /h
20 1	39,4	10	50	5	283
2 2	38,5	10	50	-	175
3*** 3***	40,6	2	50	-	130
4*** 4***	38,1	10	50	-	67

25 * Molverhältnis B:Cr
** Molverhältnis Al:Cr
*** Vergleichsbeispiele

30

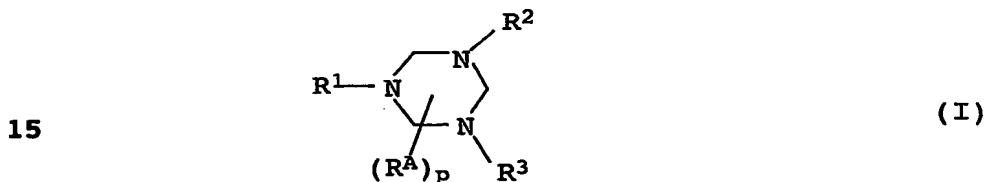
35

40

45

Patentansprüche

8. Verfahren zur Oligomerisierung von α -Olefinen mit wenigstens
 5 drei Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Ka-
 talsatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus
 a) wenigstens einer Chromquelle,
 10 b) wenigstens einem Liganden der Formel I



20 worin R¹ bis R³ unabhängig für C₄-C₃₀-Alkyl stehen, das
 keine α -, β - oder γ -Verzweigung aufweist,

25 R^A für eine über ein Siliziumatom oder ein Kohlen-
 stoffatom gebundene organische Gruppe mit 1 bis 30 Koh-
 lenstoffatomen steht, und

25 p für 0 bis 6 steht, und
 30 c) wenigstens einem eine Borverbindung umfassenden Aktiva-
 tor, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5 be-
 trägt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Aktivator zusätzlich
 eine Alkylaluminiumverbindung umfasst.

35 10. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Aktivator ein Aluminium-
 trialkyl und ein Alkylaluminiumhalogenid umfasst.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
 40 als Ligand 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan verwen-
 det.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die
 Borverbindung die Formel BZ₃ und/oder Kat⁺ BZ₄[⊖] aufweist, wo-
 45 rin Z für einen elektronenziehenden Rest und Kat⁺ für ein
 Kation steht.

13. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Borverbindung unter Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluor-methyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bis-perfluormethyl)-phenylborat und Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat ausgewählt ist.
5
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als Olefin 1-Buten einsetzt.
10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/02495A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C2/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 58319 A (BASF) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claims page 1, line 6 - line 27 page 3, line 33 -page 4, line 44 page 7, line 40 -page 9, line 3 page 12, line 4 - line 38 -----	8-11,13, 14

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 June 2003

Date of mailing of the International search report

17/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/02495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0058319	A 05-10-2000	DE	19943544 A1	15-03-2001
		CN	1348458 T	08-05-2002
		WO	0058319 A1	05-10-2000
		EP	1171445 A1	16-01-2002
		JP	2002539945 T	26-11-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02495

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C2/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 58319 A (BASF) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 1, Zeile 6 - Zeile 27 Seite 3, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 44 Seite 7, Zeile 40 - Seite 9, Zeile 3 Seite 12, Zeile 4 - Zeile 38 -----	8-11,13, 14

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

5. Juni 2003

17/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Befolmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0058319	A 05-10-2000	DE	19943544 A1	15-03-2001
		CN	1348458 T	08-05-2002
		WO	0058319 A1	05-10-2000
		EP	1171445 A1	16-01-2002
		JP	2002539945 T	26-11-2002